

LIPOPHILIC COLORED COMPOSITE PIGMENT COMPOSITION

Publication number: JP63090573 (A)

Publication date: 1988-04-21

Inventor(s): YAMAGUCHI MICHIIRO +

Applicant(s): SHISEIDO CO LTD +

Classification:


- international: **A61K8/00; A61K8/18; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/40; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/04; A61Q1/12; C09B67/02; C09B67/20; C09C1/40; C09C1/42; A61K8/00; A61K8/18; A61K8/19; A61K8/30; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/12; C09B67/00; C09C1/40; (IPC1-7): A61K7/021; C09B67/20; C09C1/42**


- European:

Application number: JP19860236020 19861003

Priority number(s): JP19860236020 19861003

Also published as:

 JP6039574 (B)

 JP1910331 (C)

Abstract of JP 63090573 (A)

PURPOSE. To obtain the titled composition, by treating a water-swellable clay mineral with a quaternary ammonium salt type cationic surfactant and acid dye, capable of assuming a bright color tone and having improved light and water resistance as well as water repellency and good compatibility with oils without coloring property for the skin. **CONSTITUTION:** A pigment composition obtained by treating 100g water-swellable clay mineral, e.g. a kind of colloidal hydrous aluminum silicate having a three-layer structure such as montmorillonite, etc., with preferably 60-140 mequiv. quaternary ammonium salt type cationic surfactant, e.g. dodecyl trimethylammonium chloride, etc., and preferably 0.1-100 mequiv. acid dye, Orange II, etc.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁(J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-39574

(24) (44)公告日 平成6年(1994)5月25日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 67/02

A 7306-4H

A 6 1 K 7/02

P 7252-4C

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭61-236020

(22)出願日 昭和61年(1986)10月3日

(65)公開番号 特開昭63-90573

(43)公開日 昭和63年(1988)4月21日

(71)出願人 999999999

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 山口 道広

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株
式会社資生堂研究所内

審査官 山中 倫子

(54)【発明の名称】 親油性着色複合顔料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤と酸性染料とで処理して得られる親油性着色複合顔料組成物。

【請求項2】第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤の含有量が水膨潤性粘土鉱物100gに対して60~140ミリ当量である特許請求の範囲第一項記載の親油性着色複合顔料組成物。

【請求項3】酸性染料の含有量が水膨潤性粘土鉱物100gに対して0.1~100ミリ当量以下である特許請求の範囲第一項記載の親油性着色複合顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は改良された親油性着色複合顔料組成物に関する。更に詳しくは水膨潤性粘土鉱物を第4級アンモニウ

ム塩型カチオン界面活性剤(以下カチオン活性剤と言う)と酸性染料とで処理して得られる、鮮明な色調を呈し、耐光性に優れ経済的にも変色せず、しかも耐水性、撥水性に優れ、皮膚への着色性が無く、油へのなじみの良い親油性着色複合顔料組成物に関する。

【従来の技術】

従来、着色顔料として知られているのは、金属酸化物で代表される無機顔料や、水溶性染料と数種の多価金属イオン等の反応で得られるトナーやレーキ等の有機顔料である。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、こうして得られた顔料のうち、無機顔料は特有なくすみを伴う色調を呈し、鮮明な色調が得にくく、また有機顔料にあつては鮮明な色調は得られるが、人体に無害で、かつ耐光性や耐水性・撥水性に優れたも

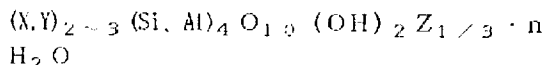
のは極めて少なく、色種にも制限があった。
 こうした欠点を改良する方法としては、モンモリロナイト系及びヘクトライト系粘土鉱物と各種塩 (Ca、Ba、Al 等) と水溶性染料とで得られる顔料組成物の製法及び化粧料に関する発明 (特開昭50-135117、特開昭50-126840、特開昭51-41444号) が開示されているが、これらの方法によって得られる着色顔料は、いずれも耐水性や撥水性が劣り、更に油分とのなじみが悪くブリード現象が生じ易いという欠点があった。
 本発明者らは、こうした先行技術の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、水膨潤性粘土鉱物をカチオン活性剤と酸性染料とで処理することによって、鮮明な色調を呈し、耐光性を耐水性・撥水性に優れ、皮膚への着色性が無く、油へのなじみの良い親油性着色複合顔料が得られることを見出し、この知見にもとづいて本発明を完成するに至った。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、水膨潤性粘土鉱物をカチオン活性剤と酸性染料とで処理することによって得られる親油性着色複合顔料である。

以下本発明の構成について述べる。

本発明に用いる水膨潤性粘土鉱物は、三層構造を有するコロイド性含水ケイ三アルミニウム的一种で、一般式に下記一般式



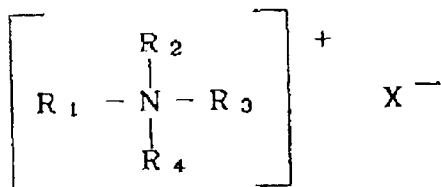
但し、X=Al, Fe^{III}, Mn^{III}, Cr^{III}

Y=Mg, Fe^{II}, Ni, Zn, Li

Z=K, Na, Ca

で表され、具体的にはモンモリロナイト、サボナイトおよびヘクトライト等の天然又は合成 (この場合、式中の (OH) 基がフッ素で置換されたもの) のモンモリロナイト群 (市販品ではビーガム; パンダービルト社製、クニピア; 国峰鉱化製、ラポナイト; ラボルテ社製等がある。) およびナトリウムシリシクマイカやナトリウム又はリチウムテニオライトの名で知られる合成雲母 (市販品ではダイモナイト; トビー工業 (株) 等がある) 等である。

本発明に用いるカチオン活性剤は下記一般式



(式中、R₁ は炭素数10~22のアルキル基またはベンジル基、R₂ はメチル基または炭素数10~22のアルキル基、R₃ と R₄ は炭素数1~3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基、Xはハロゲン原子またはメチルサルフェート残基を表す。) で表されるものである。

例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、アラキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルエチルアンモニウムクロリド、アラキルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジメチルエチルアンモニウムクロリド、ミリスチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、セチルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジエチルメチルアンモニウムクロリド、アラキルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルジエチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルミリスチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド、ベンジルジメチルベヘニルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルセチルアンモニウムクロリド、ベンジルメチルエチルステアリルアンモニウムクロリド、ジベヘニルジヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、および相当するプロミド等、さらにジハルミチルプロピルエチルアンモニウムメチルサルフェート等があげられる。本発明の実施にあたっては、これらのうち一種または二種以上が任意に選択される。

本発明に用いる酸性染料は特に限定するものでなく、例えば法定色素として知られるオレンジIIやサンセットイエロー、タートラジン等の黄橙色染料、アシッドレッドやエリスロシン、フェロキシンB等の赤色染料、さらにブリリアントブルーやアリゾニンシアニングリーンF、アリズロールパープル、ナイトールブルーブラック等の染料があげられ、これらのうち一種または混合色を必要とする際は二種以上が任意に選択される。

本発明の親油性着色複合顔料組成物は例えば、水中で水膨潤性粘土鉱物とカチオン活性剤と酸性染料とを分散攪拌処理するか、または予め水膨潤性粘土鉱物とカチオン活性剤とを水中で処理してカチオン変性粘土鉱物を得てから酸性染料で処理し、次いで水を除去する等の方法によって得られる。

本発明の親油性着色複合顔料組成物中のカチオン活性剤の含有量は水膨潤性粘土鉱物100gに対して60~140ミリ当量 (以下meqと略す。) であることが好ましい。また本親油性着色複合顔料組成物中の酸性染料の含有量は、水膨潤性粘土鉱物100gに対して0.1~100meqが好ましく、さらに好ましくは0.5~60meqである。

本発明の親油性着色複合顔料組成物が鮮やかな着色を呈するのは、配合するカチオン活性剤の一部と酸性染料とで生成される疎水性有色錯体が水膨潤性粘土鉱物へ吸着することによると考えられる。その吸着の有無は、本発明の複合顔料が十分な水洗いによっても脱色しない事、

さらに水膨潤性粘土鉱物の層間隔が疎水性有色錯体の層間への吸着により広がった状態になる（X線回折で層間隔を測定することにより確認）こと等により確認できる。

また、本発明で得た親油性着色複合顔料組成物を、クロロホルム、エーテル等を用いてソックスレー抽出すれば、層間に吸着した上記疎水性有色錯体は洗い流されてくるので、該抽出液をガスクロマトグラフィーや分光光度計、熱分解温度測定あるいは熱分解測定（DTA-TG測定）等にかけてその存在を確かめることができる。

〔発明の効果〕

本発明の親油性着色複合顔料組成物は、水溶性染料により構成されているので、親油性顔料としては従来にない鮮明な色調を呈し、耐光性や耐水・撥水性に優れ、皮膚への着色性が無く、各種油分とのなじみが良いという大きな利点を有する着色顔料組成物である。係る大きな利点を有する本発明の親油性着色複合顔料組成物は、その特徴を生かすことによって化粧品や塗料等の広範な分野に利用可能である。

〔実施例〕

次に本発明の一層の理解のために、実施例をあげて更に詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。例中、部、%とあるのは全て重量部、重量%である。

実施例1

ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリド45g（約100meqに相当）とアシドレッド10g（約1meqに相当）溶解した水溶液500mlに水膨潤性粘土鉱物であるビーガム（米国バンダービルト社の商品名）100gを添加し、約30分間ディスパーにて十分に分散し混合する。次いでろ過器により水を除去後、約一昼夜乾燥して目的の親油性着色複合顔料を得た。

ベンジルジメチルアンモニウムクロライド（A）と略す。の吸着及びベンジルジメチルアンモニウムクロライドの一部とアシドレッドとで生成される疎水性有色錯体（B）と略す。の吸着は、X線回折およびDTA-TG法による各成分の熱分解量を測定し、水膨潤性粘土鉱物（ビーガム）と比較することによって判定した。

表 1

	処理前の 粘土鉱物 (ビーガム)	実施例1の親油性着色複合顔料	
X線回折による層間隔値	13.2 (A)	27.1 (A)	
DTA-TGによるカチオン活性剤及び疎水性有色錯体の熱分解量*	0	(A)	(B)
		98 meq	1.2 meq

* 粘土鉱物 100g に対する量

表1から明らかなように、実施例1の親油性着色複合顔料は、処理前の粘土鉱物より層間隔が著しく広がっている。これはDTA-TG測定の結果からも明らかなように、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリドと同じくベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロリドの一部とアシドレッドとで生成される疎水性有色錯体の吸着によってもたらされていることが判る。

実施例2

オレンジII 5g（14meq/100g）を溶解した水500mlに有機変性粘土鉱物であるベントン-38〔モンモリロナイト100gを100meqのジステアリルジメチルアンモニウム

クロライド（以下（C）と略す。）で処理した有機変性粘土鉱物で米国ナショナルレッド社製の商品名〕100gをラボホモジナイザーで十分に分散し混合する。

次いでろ過器により水を除去したのち、50℃で約一昼夜乾燥すると目的の親油性着色複合顔料を得た。

実施例1と同様に、表面処理の有無をX線回折およびクロロホルムによるソックスレー抽出液中のカチオン活性剤及びカチオン活性剤の一部とオレンジIIとで生成される疎水性有色錯体（以下（D）と略す）の量から分光光度計を用いて評価した。

結果を表に示す。

表 2

	ベントン 38		実施例 2 の親油性着色複合顔料	
X 線回折による層間隔値	26.8 (A)		27.6 (A)	
ソックスレー抽出で抽出されたカチオン活性剤の量 *	(C)	0	(C)	(D)
	12 meg		~ 0	12 meg

* 表 1 と同様に表示

表 2 から明らかなように、あらかじめ (C) のカチオン活性剤で処理された有機変性粘土鉱物 (ベントン 38) を用いても、酸性染料であるオレンジ II で処理することにより、ベントン 38 中のカチオン界面活性剤の一部とオレンジ II とが結合し、層間隔が更に広がることが判った。これは実施例 1 と同様、表 2 の (C) に示すカチオン活性剤量 (12 meg) とオレンジ II とが等モルの反応を生じ疎水性有色錯体を生成するためである。

なお、ソックスレー抽出で抽出されたカチオン活性剤量 (C) は、カチオン交換反応により有機変性化せしめた有機変性粘土鉱物 (ベントン 38) 中の物理的に吸着されているカチオン活性剤の量 (化学的に吸着しているものは抽出されない) であり DTA-TG 方によれば全てのカチオン活性剤量も定量可能であることは実施例 1 に示した通りである。

そしてこの物理吸着したカチオン活性剤 { (C) = 12 meg } に酸性染料が等モルで反応し、疎水性有色錯体 { (D) = 12 meg } を作る。この反応によって本発明の親油性着色複合顔料が生成されるわけである。

実施例 3 及び比較例 1

表 3 に示す油性基剤 100 部に実施例 1 で得た着色複合顔料を 3 部分散した場合、およびアシドレッドをアルミニウムでレーキ化した通常色剤を分散した場合のそれぞれを実施例 3 および比較例 1 とする。

実施例 3 及び比較例 1 で得た着色試料について、(1) 95℃ で 10 時間放置した場合の色調変化を色差計にて測定した (色調加熱安定性)、および (2) 2000 ルクスのガラスショーケースに 100 時間放置した場合の色調変化を色差計にて測定した (色調光安定性)。

表 3 油性基剤

マイクロクリスタリンワックス	15%
キャンデリラワックス	5
流動パラフィン	12
スクワラン	45
グリセリンイソステアレート	15
イソプロピルミリステート	7

色調の加熱安定性および光安定性の試験結果を
表 4 に示す。

表 4 色調安定性試験結果

	純色素量	加 熱 (ΔE)	ショーケース (ΔE)
実施例 3	10%	2.1	4.3
比較例 1	16%	5.2	8.5

Alレーキ化した場合の比較例 1 に較べ、本発明の着色顔
料を配合した場合は、加熱安定性、光安定性のいずれも

が優れている傾向にあることが判った。
実施例 4 及び比較例 2 口紅

	実施例 4	比較例 2
ポリエチレンワックス	3	3
セレシンワックス	7	7
カルナバロウ	2	2
キャンデリラロウ	5	5
流動パラフィン	15	15
ヒマシ油	25	25
ジ-2-ヘプチル ウンデカ酸グレセリン	10	10
オリーブ油	20	20
実施例 1 で得た顔料	2.0	—
アシドレッド-Alレーキ	—	2.0
硫酸バリウム	10	10

(製法)

油分及びワックスを85～95℃にて加熱溶解し、このものに顔料を加えて分散する。直ちに減圧脱気し、所定の容器に移し、冷却固化して口紅を得た。

実施例4、比較例2をキセノンランプにて25℃にて30時間照射したところ、照射前後の色差は、実施例4が0.6であったのに対し、比較例2は4.3と大きな値であった。

実施例5 口紅

カルナバワックス	2
キャンデリラワックス	8
マイクロクリスタリンワックス	4
ビースワックス	4
流動パラフィン	2
ヘキサデシルステアレート	5
ヒマシ油	24.7
ラノリン	20
オレイルアルコール	12
実施例2で得た複合顔料	3
硫酸バリウム	15
香料	0.3

(製法)

実施例2で得たオレンジIIの複合顔料と硫酸バリウムをヒマシ油と一緒にローラーにて磨砕し、溶解したオイル

・ワックスに分散した後、脱気して香料を添加し、成型器に流し込んで製品とする。

実施例6 頬紅

セレシン	2
カルナバワックス	1
ビースワックス	10
鯨ロウ	5
流動パラフィン	31.5
イソプロピルミリステート	10
二酸化チタン	1
実施例1で得た複合顔料	5
香料	0.3
カオリン	24
酸化防止剤	適量

(製法)

実施例1で得たアシドレッドの複合顔料とカオリン、二

(7)

親油性着色複合顔料組成物

酸化チタンを、香料を除いた他の成分混合物と一緒にローラー処理し、際融解して脱気し、香料と酸化防止剤を

添加し、60～70℃で流し込み充填を行い製品とする。